PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6	:		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/1576			
A61K 7/13	51K 7/13		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	30. Mai 1996 (30.05.96)		
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP9	- 95/0438		europäisches Patent (AT, BE, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,		

(30) Prioritätsdaten:

P 44 40 957.5

17. November 1994 (17.11.94) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:8. November 1995 (08.11.95)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ROSE, David [GB/DE]; Am Eichelkamp 223, D-40723 Hilden (DE). HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 113, D-40595 Dusseldorf (DE). MEINIGKE, Bernd [DE/DE]; Dierath 57b, D-51399 Burscheid (DE).

SE).

### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: OXIDATION DYES

(54) Bezeichnung: OXIDATIONSFÄRBEMITTEL

#### (57) Abstract

Oxidation dyes that contain a developer-coupler combination of 2-(2,5-diaminophenyl)-ethanol or its salt with an organic or inorganic acid and 2-chloro-6-methyl-3-aminophenol or its salt with an organic or inorganic acid are characterized by intensive blue finishes with high rubbing fastness.

#### (57) Zusammenfassung

Oxidationsfärbemittel, die 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure und 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure als Entwickler/Kupplerkombination enthalten, zeichnen sich durch intensive blaue Ausfärbungen mit großer Reibechtheit aus.

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungam	NZ	Neusceland
BJ	Benin	1R	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien .	IT .	Italien	PT	Portugal
BY	Belanus	JP	Japan	RO	Rumanien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CP	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI SI	Slowenien
a	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slovakei
CM	Kamerun	ш	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tachad
CS	Tachechoulowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
Œ	Techechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	π	Trinidad und Tobego
DK	Dinemark	MD	Republik Moldan	UA	Umine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
P1	Finnland	ML	Mati	uz	Ushekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

### "Oxidationsfärbemittel"

Die Erfindung betrifft Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern, die eine spezielle Entwickler/Kuppler-Kombination enthalten.

Für das Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, spielen die sogenannten Oxidationsfärbemittel wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Solche Färbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus.

Gute Oxidationsfarbstoffvorprodukte müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität und Echtheit ausbilden. Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf die Faser besitzen, wobei insbesondere bei menschlichen Haaren keine merklichen Unterschiede zwischen strapaziertem und frisch nachgewachsenem Haar bestehen dürfen (Egalisiervermögen). Sie sollen beständig sein gegen Licht, Wärme und den Einfluß chemischer Reduktionsmittel, z. B. gegen Dauerwellflüssigkeiten. Schließlich sollen sie – falls als Haarfärbemittel zur Anwendung kommend – die Kopfhaut nicht zu sehr anfärben, und vor allem sollen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Toluylendiamin, 2,4,5,6-Tetra-aminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5 und 4-Amino-3-methylphenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triaminohydroxypyrimidin.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenole verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere α-Naphthol, Pyrogallol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlor-resorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol und 2-Methylresorcin.

Eine bestimmte Entwicklerkomponente kann durch Kombination mit unterschiedlichen Kupplern auch sehr unterschiedliche Farbnuancen bilden. Trotzdem gelingt es oft nicht, mit Hilfe einer einzigen Entwicklerkomponente zu der Vielzahl natürlicher Farbnuancen zu kommen. In der Praxis ist daher meist eine Kombination verschiedener Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten erforderlich, um eine einzige, natürlich wirkende Färbung zu erhalten. Es besteht daher ständig Bedarf an neuen, verbesserten Kuppler/Entwickler-Kombinationen. Dies trifft insbesondere auch auf den Blau-Bereich zu, wo die gängigen Farbstoffe häufig noch nicht ganz befriedigende Egalisiervermögen und Kaltwell- und Waschechtheiten aufweisen.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Entwickler-Kuppler-Kombinationen im Blau-Bereich zu finden, die die an Oxidationsfarbstoffvorprodukte zu stellenden Anforderungen in besonderem Maße erfüllen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß eine spezielle Kombination aus einer bekannten Kupplerkomponente und einer bekannten Entwicklerkomponente zu dunkelblauen Färbungen hoher Brillanz führt, die sich zusätzlich durch gute Reibechtheit auszeichnen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern enthaltend Kupplerkomponenten und Entwicklerkomponenten in einem wasserhaltigen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure als Entwicklerkomponente und 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure als Kupplerkomponente enthalten ist.

Unter Keratinfasern sind dabei Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Obwohl die erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittel in erster Linie zum Färben von Keratinfasern geeignet sind, steht prinzipiell einer Verwendung auch auf anderen Gebieten, insbesondere in der Farbphotographie, nichts entgegen.

Die erfindungsgemäße Entwicklerkomponente ist bereits aus der deutschen Offenlegungsschrift 28 31 847 bekannt, auf die bezüglich der Herstellung dieser Verbindung ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die erfindungsgemäße Kupplerkomponente ist aus der deutschen Offenlegungsschrift 30 16 008 bekannt als Kupplerkomponente insbesondere für intensive Blautöne. Auch auf diese Druckschrift wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Keiner dieser Druckschriften ist aber irgendein Hinweis auf die erfindungsgemäße Kombination oder gar auf deren überaus vorteilhafte Eigenschaften zu entnehmen.

Die erfindungsgemäßen Entwickler- und Kupplerkomponenten können sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer anorganischen oder organischen Salze, z.B. der Hydrochloride oder Hydrobromide, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel enthalten sowohl die Entwicklerkomponenten als auch die Kupplerkomponenten bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel. Dabei werden Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa molaren Mengen zueinander einge-

setzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in einem Mol-Verhältnis von 1:0,5 bis 1:2 enthalten sein können.

Neben der erfindungsgemäßen Kuppler-/Entwickler-Kombination können die Haarfärbemittel gewünschtenfalls weitere Kuppler- und/oder Entwicklerkomponenten enthalten, um spezielle Farbnuancen zu erhalten. Geeignete Verbindungen wurden bei der Diskussion des Standes der Technik bereits genannt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den Oxidationsfarbstoffvorprodukten zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe,
z.B. aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole, wie z.B. die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, Basic Yellow 57,
Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Nitroblau, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16, Pikraminsäure und Rodol
9 R, bekannten Verbindungen, in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Oxidationshaarfärbemittel.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z.B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einen geeigneten wasserhaltigen Träger eingearbeitet. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger z.B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, z.B. Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat-oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammonium-salze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen).
- Ethercarbonsäuren der Formel R-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>0) $_{\rm X}$ -CH<sub>2</sub>-COOH, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe.
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,

- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel R-O(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O) $_{\rm X}$ -OSO<sub>3</sub>H, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 12 ist.
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6
   Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül, sowie Sulfobernsteinsäuremonound -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine -COO(-)- oder -SO<sub>3</sub>(-)-Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C8-C18-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO3H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele

für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropion-säuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxy-ethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C12-18-Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykolethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- Ca-C22-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungeprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie AbilR-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid<sup>R</sup>S 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex<sup>R</sup> vertriebenen Dialkylammoniummethosulfate und Methyl-hydroxyalkyl-dialkoyloxyalkyl-ammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat<sup>R</sup>100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliniummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methyl-methacrylat/tert.Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.Butylacrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fraktionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,

- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Farbstoffe zum Einfärben der Zubereitungen,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel.
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N2O, Dimethylether, CO2 und Luft sowie
- Antioxidantien.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z.B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat in Frage. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen. Dabei können die Enzyme sowohl zur Erzeugung von oxidierenden Per-Verbindungen eingesetzt werden, als auch zu Verstärkung der Wirkung einer geringen Mengen vorhandener Oxidationsmittel. Ein Beispiel für ein enzymatisches Verfahren stellt das Vorgehen dar, die Wirkung geringer Mengen (z.B. 1 % und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Zweckmäßigerweise wird die Zubereitung des Oxidationsmittels unmittelbar vor dem Haarefärben mit der Zubereitung aus den Oxidationsfarbstoffvorprodukten vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepräparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 10 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z.B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Das nachfolgende Beispiel soll den Erfindungsgegenstand näher erläutern.

### <u>Beispiel</u>

Es wurde zunächst eine Cremebasis folgender Zusammensetzung hergestellt [alle Angaben sind, soweit nicht anders vermerkt, in g]:

Talgfettalkohol	17,0
LorolRtechn.1	4,0
Texapon <sup>R</sup> N 28 <sup>2</sup>	40,0
DehytonRK3	25,0
Eumulgin <sup>R</sup> B 2 <sup>4</sup>	1,5
destilliertes Wasser	12,5

- 1 C<sub>12-18</sub>-Fettalkohol (HENKEL)
- Natriumlaurylethersulfat (ca. 28 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (HENKEL)
- Fettsäureamid-Derivat mit Betainstruktur der Formel R-CONH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> (ca. 30 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung Cocoamidopropyl Betaine) (HENKEL)
- 4 Cetylstearylalkohol mit ca. 20 Mol EO (CTFA-Bezeichnung: Ceteareth-20) (HENKEL)

Auf Basis dieser Creme wurde dann folgende Haarfärbecremeemulsion hergestellt:

Cremebasis	50,0	
Entwicklerkomponente	7,5	mmo 1
Kupplerkomponente	7,5	mmo 1
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (Inhibitor)	1,0	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0	
konz. Ammoniaklösung	ad pH 10	٠
Wasser	ad 100	

Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe der Oxidationsfarbstoffvorprodukte und des Inhibitors wurde zunächst mit konzentrierter Ammoniaklösung der pH-Wert der Emulsion auf 10 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung wurde mit 3 %iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationslösung durchgeführt. Hierzu wurden 100 g der Emulsion mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (3 %ig) versetzt und vermischt.

Die Färbecreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90 % ergrauten aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten bei 32 °C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel gewaschen und anschließend getrocknet.

Die Ausfärbung mit der erfindungsgemäßen Kuppler-/Entwickler-Kombination war dunkelblau. Die Reibechtheit der gefärbten Haare war groß.

Weiterhin wurden die Ausfärbungen von folgenden Haarfärbecremeemulsionen gemäß oben genannter Basisrezeptur untersucht:

	B1	<b>B2</b>	В3
Entwicklerkomponente:			
2-(2,5-Diaminophenyl)ethanol	7,5 mmol	7,5 mmol	7,5 mmol
Kupplerkomponente:			
2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol	7,5 mmol	7,5 mmol	7,5 mmol
weitere Komponenten:			•
5-Amino-2-methyl-phenol	0,025	-	0,05
4-(N-2-Hydroxyethyl)-3-nitro- anilin	0,25	•	•
2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol	•	0,25	-
Resorcin	-	0,17	•
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin	-	-	0,13
Ausfärbung	Magenta	Intensiv-braun	violett

### <u>Patentansprüche</u>

- Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern enthaltend Kupplerkomponenten und Entwicklerkomponenten in einem wasserhaltigen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure als Entwicklerkomponente und 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure als Kupplerkomponente enthalten ist.
- Oxidationsfärbemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Entwicklerkomponenten in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, und Kupplerkomponenten in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel, enthalten ist sind
- 3. Oxidationsfärbemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine weitere Entwicklerkomponenten und/oder mindestens eine weitere Kupplerkomponente enthalten ist
- 4. Oxidationsfärbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein direktziehender Farbstoff enthalten ist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT Inter val Application No

	·	PCT/EP 95/0	4385
. CLASSIE	FICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 6	A61K7/13		•
			•
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	<del> </del>	<del></del>
	SEARCHED  Commentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Minimum de IPC 6	A61K		•
. •			
Documentati	on searched other than minimum documentation to the extent that such documents are inc	duded in the fields scare	hed
		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
lectronse d	ata base consulted during the international search (name of data base and, where practical	, search terms used)	
		<del></del>	
	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Relevant to claim No.
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	·	
	DE A A1 22 749 (HELLA AVTIENCESELISCHAFT)		1-4
X -	DE,A,41 22 748 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 14 January 1993		- ,
	see the whole document	·	
.	•••		1-4
A .	GB,A,2 168 727 (L'OREAL) 25 June 1986 see the whole document		<b>▲</b> "▼
A	EP,A,O 007 537 (WELLA AG) 6 February 1980	1	1-4
	cited in the application	1	
	see the whole document		
	& DE,A,28 31 847		•
A	DE,A,36 27 398 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT)		1-4
	18 February 1988		
	see the whole document		• •
	-/		
<u> </u>			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
X Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	y members are listed in	annex.
* Special ca	ategories of cited documents: T' later document p	published after the intern	ational filing date
.V. qous	nent defining the general state of the art which is not cited to underst	and not in conflict with and the principle or the	the application our
cons	dered to be of particular relevance inventional vx* document of particular relevance.	rocular relevance; the d	aimed invention
filing	date cannot be come involve an in	dered novel or cannot b nove step when the docu	e considered to
which	is cited to establish the publication date of another "Y" document of particles of the contract of the contrac	ricular relevance; the di dered to involve an inve	upas erab mass cos
O' docur	nem referring to an oral disclosure, use, exhibition or document is co- ments, such cor	mbined with one or mor mbination being obvious	e other such docu-
"P" docum	nemt published prior to the international filing date but in the art.	ber of the same patent fo	
	than the process that comment	of the international seas	
Case of th	1 0. 04		•
;	25 March 1996	,. JU 	·
Name and	mailing address of the ISA Authorized office	er	
	European Patent Office, P.B. 5318 Patentiases 2 NL - 2220 HV Ripwik	•	•
	Td. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ml. Couck	uyt, P	
	Fax (+31-70) 340-3016	_	

Form PCT/ISA/218 (second short) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr 1al Application No PCT/EP 95/04385

CIContinu	DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	95/04385
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,O 039 030 (HENKEL KGAA) 4 November 1981 cited in the application see the whole document & DE,A,30 16 008	1-4
A	EP,A,O 063 736 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 3 November 1982 see the whole document	1-4
<b>A</b>	DE.A.38 34 142 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 12 April 1990 see the whole document	1-4
A	WO,A,88 00823 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 11 February 1988 see the whole document	1-4
•	•••••	
٠.		
٠		

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

unformation on patent family members

Inter nal Application No PCT/EP 95/04385

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4122748	14-01-93	JP-A- 5186319	27-07-93
GB-A-2168727	25-06-86	LU-A- 85705 AT-B- 396550	17-07-86 27-09-93
		BE-A- 903916 CA-A- 1258634	20-06-86 22-08-89
		CH-A- 667389 DE-A- 3545371	14-10-88 03-07-86
		FR-A,B 2575067 JP-B- 6057648	27-06-86 03-08-94
	•.	JP-A- 61152620	11-07-86
		NL-A- 8503442 US-A- 4904275	16-07-86 27-02-90
EP-A-0007537	06-02-80	DE-A- 2831847	07-02-80
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	AR-A- 223344 AT-T- 1732	14-08-81 15-11-82
	· ·	AU-B- 530972 CA-A- 1128863	04-08-83 03-08-82
		WO-A- 8000214 US-A- 4840639	21-02-8 <del>0</del> 20-06-89
DE-A-3627398	18-02-88	NONE	
EP-A-0039030	04-11-81	DE-A- 3016008 AT-T- 8497	29-10-81 15-08-84
EP-A-63736	03-11-82	DE-A- 3115643 JP-C- 1590360	16-12-82 30-11-90
	•	JP-B- 2016282	16-04-90
		JP-A- 57183710 US-A- 4838893	12-11-82 13-06-89
DE-A-3834142	12-04-90	NONE	
WO-A-8800823	11-02-88	DE-A- 3625916 CA-A- 1300026	04-02-88 05-05-92
		EP-A,B 0258586	09-03-88
	· :	JP-B- 7023293 JP-T- 1500523	15-03-95 23-02 <b>-</b> 89

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...ormation on patent family members

Interr nal Application No PCT/EP 95/04385

Patent document cited in search report Publication date Patent family member(s) Publication date

WO-A-8800823 US-A- 5021066 04-06-91

rales Aktenzeichen

PCT/EP 95/04385 A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 A61K7/13 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestpruistoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 A61K Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffendichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konnziberte eiektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. 1-4 DE.A.41 22 748 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) X 14. Januar 1993 siehe das ganze Dokument 1-4 GB,A,2 168 727 (L'OREAL) 25.Juni 1986 siehe das ganze Dokument 1-4 EP,A,O 007 537 (WELLA AG) 6.Februar 1980 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument & DE,A,28 31 847 DE,A,36 27 398 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 1-4 18. Februar 1988 siehe das ganze Dokument Weitere Veröffentlichungen and der Fortsetzung von Feld C zu Siehe Anhang Patentfamilie T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeidedaham oder dem Priontändatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen Veröffendichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber micht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundeltegenden Prinzips oder der ihr zugrundeltege Theorie angegeben ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedanum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindt kann allem aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder zuf erfundenscher Tätigkeit berühend betrachtet werden. Veröffentlichung, die gengret ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-schenen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbencht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindur kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit berührnd betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit oner oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend itt. usge (Whit) veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Bennzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeidedatum, aber nach dem beanspruchten Priontätsdatum veröffentlicht worden ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenbenehits Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 10.04.96 25.März 1996 Bevolimächtigter Bediensteter Name und Postanischrift der Internationale Recherchenbehörde Europáisches Patentams, P.B. 5818 Patentiaen 2 NL - 2230 HV Rijsmýk Td. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ti, Fax (+31-70) 340-3016

Couckuyt. P

Interr ules Aktenzeichen
PCT/EP 95/04385

		PCT/EP 9	0/04385	•
	ME ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		15	
Kategone*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	menden Teile	Betr. Anspruch Nr.	
A	EP,A,O 039 030 (HENKEL KGAA) 4.November 1981 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument & DE,A,30 16 008		1-4	
<b>A</b>	EP,A,0 063 736 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 3.November 1982 siehe das ganze Dokument		1-4	;
A	DE,A,38 34 142 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 12.April 1990 siehe das ganze Dokument		1-4	•
<b>A</b>	WO,A,88 00823 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 11.Februar 1988 siehe das ganze Dokument		1-4	
				. ;
•				

1

Angaben zu Veröffentlichung ist, die zur selben Patentfarmlie gehören

interr nates Aktenzeichen
PCT/EP 95/04385

Im Recherchenbericht	Datum der	Mitglied(er) der	Datur	n det
geführtes Patentdokument	Veroffentlichung	Patentfamilie	Veroffen	
DE-A-4122748	14-01-93	JP-A- 518	6319 27-07-	93
GB-A-2168727	25-06-86		5705 17-07-	
			6550 27-09- 3916 20-06-	
	•		8634. 22-08-	
·			7389 14-10-	
	•		5371 03-07-	
	•		5067 27-06-	-86
			7648 03-08-	
· .		JP-A- 6115		
· .			3442 16-07-	
•		US-A- 490	4275 27-02-	90
EP-A-0007537	06-02-80	DE-A- 283	1847 07-02-	-80
Er - A - 000/33/	00 02 00		3344 14-08-	
	•		1732 15-11-	
			0972 04-08-	
•	•		8863 03-08-	
•	• .		0214 21-02- 0639 20-06-	
DE-A-3627398	18-02-88	KEINE		
EP-A-0039030	04-11-81		6008 29-10-	
		AT-T-	8497 15-08-	-84
EP-A-63736	03-11-82	DE-A- 311	5643 16-12-	82
LI 11 03/30	73 II UL		0360 30-11-	
		JP-B- 201	6282 16-04-	90
		JP-A- 5718		
* - •	•	US-A- 483	8893 13-06-	·89
DE-A-3834142	12-04-90	KEINE		
W0-A-8800823	11-02-88	DE-A- 362	5916 04-02-	-88
HE IN HERE	<del>-</del> ,	CA-A- 130	0026 05-05-	-92
·			8586 09-03-	
	•	JP-B- 702 JP-T- 150	3293 15-03- 0523 23-02-	

Interr vales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04385

Im Recherchenbericht	Datum der	Mitglied(er) der		Datum der	
angeführtes Patentdokument	Veröffentlichung	Patentfamilie		Veröffentlichung	
WO-A-8800823		US-A-	5021066	04-06-91	